

证 明

本证明之附件是向本局提交的下列专利申请副本

申 请 日： 2004. 05. 11

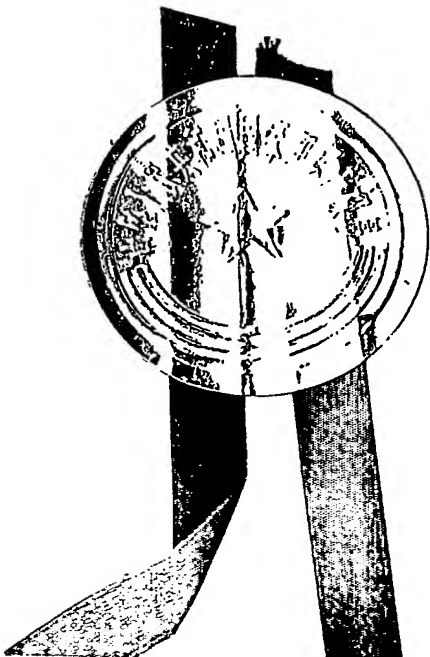
申 请 号： 200410023180. 1

申 请 类 别： 发明

发明创造名称： 一种水热法制备硅纳米线的方法

申 请 人： 湖南大学

发明人或设计人： 唐元洪、裴立宅、陈扬文



中华人民共和国
国家知识产权局局长

王景川

2005 年 5 月 27 日

BEST AVAILABLE COPY

权 利 要 求 书

1、一种水热法制备硅纳米线的方法，其特征在于：以水为溶剂，加入不大于溶剂重量 10%的无毒硅氧化物，混合后置入密封反应釜中，于 200~500℃温度、3~20MPa 压力下保温 1~5 小时并均匀搅拌。

2、根据权利要求 1 所述的一种水热法制备硅纳米线的方法，其特征在于：搅拌采用磁力搅拌器。

3、根据权利要求 1 所述的一种水热法制备硅纳米线的方法，其特征在于：所述温度为 250~450℃、5~15MPa 压力下保温 2~4 小时并均匀搅拌。

4、根据权利要求 1 所述的一种水热法制备硅纳米线的方法，其特征在于：所述温度为 300~400℃、6~10MPa 压力下保温 3~4 小时并均匀搅拌。

说明书

一种水热法制备硅纳米线的方法

技术领域

本发明公开了一种水热法制备硅纳米线的方法，特指系一种无机溶液生长法（水热法）制备硅纳米线的方法。

背景技术

目前硅纳米线的制备方法主要包括激光烧蚀法、化学气相沉积（CVD）法、热气相沉积法及溶液法等。激光烧蚀法作为首先能够大量制备硅纳米线的方法，具有工序简单，产品产量较大、纯度高、直径均匀等特点，但设备昂贵，产品成本较高；化学气相沉积法则在生产设备成本上降低较多，但直径分布范围较大，纳米粒子链状纳米线所占比例增大，而其它制备方法如模板法等则产量很低。最近，美国 Univ. of Texas 研究小组采用有机溶液生长法制备出了硅纳米线并将论文发表在了 Science 上，表明溶液生长法具有很好的化学选择性及可调控性，可制备直径分布范围窄、可调控的高结晶硅纳米线。他们采用高压反应器皿，以烷烃硫醇包覆的金纳米晶作为催化剂、正己烷为溶剂、二苯基硅烷等为硅源，500℃、27MPa 时制备了长为数微米、高结晶、直径分布范围窄、长/径比大以及可调控的硅纳米线。采用金纳米晶作为催化剂，能有效催化一维硅纳米线的生长，同时，通过调整反应压力也可以控制硅纳米线的生长。有机溶液生长法虽然能制备出硅纳米线，但由于需要加入金属 Au 催化剂，材料表征时不能反

映出硅纳米线的真实性能，尤其糟糕的是溶剂为有机物且有毒，对环境的污染很大，不符合环保要求的现代工业的发展方向，因此不适合工业化生产应用。

发明内容

本发明的目的在于克服现有技术之不足而提供一种工艺过程简单、易于操作控制、成本低、无污染、合成的硅纳米线直径较小、分布较均匀的水热法制备硅纳米线的新方法。

本发明是采用下述方案实现的：以水为溶剂，加入无毒硅氧化物，混合后置入密封反应釜中，均匀搅拌，于 200~500℃温度、3~20MPa 压力下保温 1~5 小时，所述硅氧化物的量不大于溶剂重量的 10%，采用磁力搅拌器搅拌。

本发明由于采用上述工艺方法，无需添加金属催化剂，制备出来的硅纳米线能够显示出硅纳米线的真实性能；由于是在水溶液中制得硅纳米线，不存在团聚、缠绕等问题，克服了目前纳米材料存在易团聚、难分散等难以解决的问题；制备的硅纳米线具有较大的长/径比，为复合材料的增强、增韧提供了一种新的途径；本发明工艺方法简单，操作容易、设备简易，成本低，为硅纳米线的实际应用提供了条件。本发明采用的是无毒原材料，原材料及制备过程均对环境无污染，完全符合环保要求的现代工业的发展方向，可取代现有硅纳米线的生产工艺，实现硅纳米线的工业化制备。

本发明工艺方法制备硅纳米线的机理简述于下：见附图 1， SiO_x 在一定温度、一定压力下呈气态且同时相互之间会发生反应，有纳米

单质 Si 及 SiO_2 团簇生成, 由于制备过程中反应釜内的溶液一直在磁力搅拌器的均匀搅拌下, 所以大量的纳米团簇在溶液中开始比较均匀的核化 (图 1(a)), 核化过程是一个吸热过程, 会持续数小时, 并吸收大量的热, 随着核化的进行晶核内的硅进行重结晶并将硅氧化物排出; 随后釜内的温度会快速升高, 这表明溶液在核化吸热后, 会出现一个放热过程, 即硅纳米线的生长过程, 在硅纳米线的生长过程中, 氧化物排出硅核后形成了无定形硅氧化物外层以及自由氧原子扩散到了生长较缓的一端, 硅在纳米线内部不断重结晶, 使得纳米线在线尖端生长较快 (图 1(b))。硅纳米线的生长主要取决于以下因素: (1) 纳米线尖端半融化状 SiO_x 层的催化; (2) Si 与气氛中的氧原子反应形成了较稳定的 SiO_2 , 阻止了纳米线在直径方向的生长; (3) 可能存在堆垛缺陷和微孪晶等缺陷态, 这些缺陷促进了纳米线的生长; (4) 硅某一表面的表面能最低, 对纳米线的生长起到了重要作用, 因为当晶粒尺寸降至纳米级时, 表面能的作用更加重要, 表面能的降低减少了系统能量。综合以上可知在硅源材料气化过程中分别出现了硅纳米线的核化与生长两个过程, 也可能会同时出现这两个过程, 在线尖端形成了具有不同结晶方向的晶核, 这些晶核生长速度慢, 会引起纳米线生长方向的改变或重新核化。

附图说明

附图 1 为 SiO_x 制备硅纳米线的生长示意图。

附图 2 为本发明制备的单根硅纳米线的透射电子显微镜图像。

附图 3(a)、附图 3(b)为本发明制备的硅纳米线的典型的透射电子

显微镜图像。

附图 4 为本发明制备的硅纳米线的 X 射线能量色散光谱 (EDS) 图。

见附图 2、附图 3(a)、附图 3(b)，可看出，所制备的硅纳米线较光滑，直径分布较窄、较均匀，直径约 20~40nm，长度为数百纳米，甚至可达微米级，由单根硅纳米线的透射电子显微镜图像可看出硅纳米线中间存在一条线性晶体内核（图 2 纳米线中间的黑线），其直径仅为几纳米。

见附图 4，可看出，元素硅所在波峰的强度最高，为主波峰，其余均为强度很弱的波峰，由于实验中的原料仅为水及无毒的硅氧化物等硅源材料，因此，按本发明工艺方法制备出来的硅纳米线不含金属元素或其它杂质；由于测试所用的衬底为纯度较低的石墨片，同时 X 射线测试时可探测样品的厚度为几十微米，因此，能透过硅纳米线探测到部分石墨衬底，故较弱的波峰为石墨衬底的杂质元素峰。

由透射电子显微镜图像及 X 射线能量色散光谱 (EDS) 图表明所制备的硅纳米线内不存在其它物质如金属催化剂等，直径较均匀，约 20~40nm，长度可达微米级，硅纳米线中央存在线性晶体内核。

具体实施方式

1: 将占水重量 2% 的硅氧化物混合后置于密封反应釜中，在磁力搅拌器的均匀搅拌下，于 200℃ 温度、3MPa 压力下保温 1 小时，合成了直径小于 40nm 的硅纳米线。

2: 将占水重量 6% 的硅氧化物混合后置于密封反应釜中，在磁力

搅拌器的均匀搅拌下，于 200℃ 温度、3MPa 压力下保温 1 小时，合成了直径小于 40nm 的硅纳米线。

3: 将占水重量 10% 的硅氧化物混合后置于密封反应釜中，在磁力搅拌器的均匀搅拌下，于 200℃ 温度、3MPa 压力下保温 1 小时，合成了直径小于 40nm 的硅纳米线。

4: 将占水重量 6% 的硅氧化物混合后置于密封反应釜中，在磁力搅拌器的均匀搅拌下，于 380℃ 温度、3MPa 压力下保温 1 小时，合成了直径小于 40nm 的硅纳米线。

5: 将占水重量 6% 的硅氧化物混合后置于密封反应釜中，在磁力搅拌器的均匀搅拌下，于 500℃ 温度、3MPa 压力下保温 1 小时，合成了直径小于 40nm 的硅纳米线。

6: 将占水重量 6% 的硅氧化物混合后置于密封反应釜中，在磁力搅拌器的均匀搅拌下，于 380℃ 温度、8MPa 压力下保温 1 小时，合成了直径小于 40nm 的硅纳米线。

7: 将占水重量 6% 的硅氧化物混合后置于密封反应釜中，在磁力搅拌器的均匀搅拌下，于 380℃ 温度、20MPa 压力下保温 1 小时，合成了直径小于 40nm 的硅纳米线。

7: 将占水重量 6% 的硅氧化物混合后置于密封反应釜中，在磁力搅拌器的均匀搅拌下，于 380℃ 温度、8MPa 压力下保温 2 小时，合成了直径小于 40nm 的硅纳米线。

8: 将占水重量 6% 的硅氧化物混合后置于密封反应釜中，在磁力搅拌器的均匀搅拌下，于 380℃ 温度、8MPa 压力下保温 4 小时，合

成了直径小于 40nm 的硅纳米线。

9: 将占水重量 6% 的硅氧化物混合后置于密封反应釜中, 在磁力搅拌器的均匀搅拌下, 于 380℃ 温度、8MPa 压力下保温 5 小时, 合成了直径小于 40nm 的硅纳米线。

说明书附图

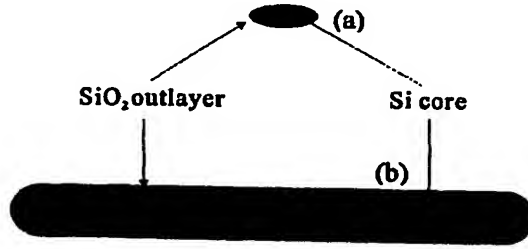


图 1

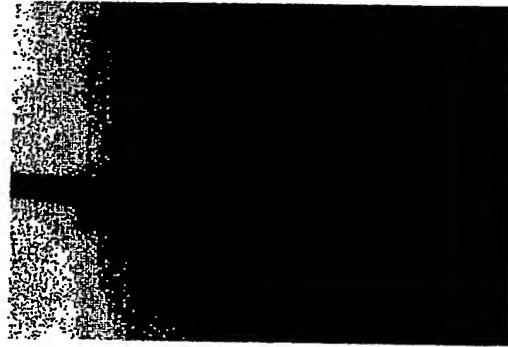


图 2

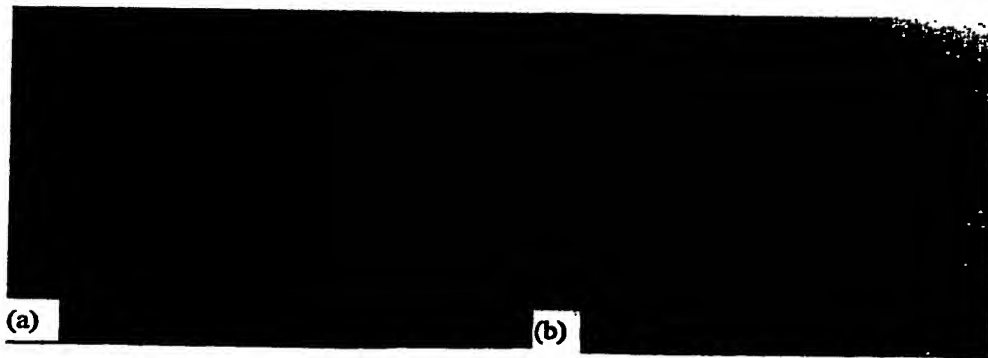


图 3

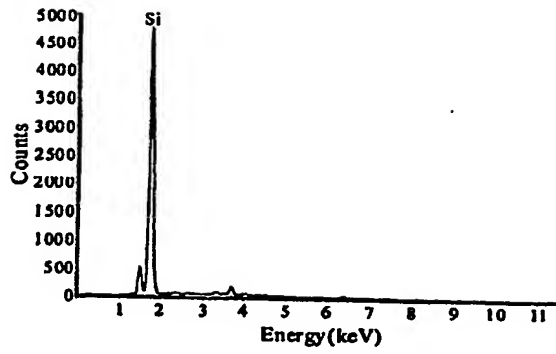


图 4

Document made available under the Patent Cooperation Treaty (PCT)

International application number: PCT/CN05/000630

International filing date: 08 May 2005 (08.05.2005)

Document type: Certified copy of priority document

Document details: Country/Office: CN
Number: 200410023180.1
Filing date: 11 May 2004 (11.05.2004)

Date of receipt at the International Bureau: 05 August 2005 (05.08.2005)

Remark: Priority document submitted or transmitted to the International Bureau in compliance with Rule 17.1(a) or (b)



World Intellectual Property Organization (WIPO) - Geneva, Switzerland
Organisation Mondiale de la Propriété Intellectuelle (OMPI) - Genève, Suisse

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☐ BLACK BORDERS
- ☒ IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- ☒ FADED TEXT OR DRAWING
- ☒ BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING
- ☒ SKEWED/SLANTED IMAGES
- ☐ COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS
- ☐ GRAY SCALE DOCUMENTS
- ☒ LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT
- ☐ REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY
- ☐ OTHER: _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.